

**473. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.**

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 16. December.)

Die im vorigen Hefte dieser Berichte mitgetheilte Reaction, welche in der Fettreihe durch Reduction der Nitrosoderivate der secundären Aminbasen zu den zweifach substituirten Hydrazinen führte, hat sich im Laufe der Untersuchung auch für die aromatische Gruppe als gültig erwiesen; aus dem Nitrosoaethylanilin wurde auf demselben Wege ein Monoäthylphenylhydrazin erhalten.

Das Gelingen der Operation erfordert jedoch ganz besonders günstige Bedingungen; fast ausschliesslich ist dasselbe von der Wahl des Reductionsmittels abhängig und es erklärt dieser Umstand die schon früher erwähnten, abweichenden Resultate anderer Forscher, deren in gleicher Richtung angestellte Versuche stets die Abspaltung der NO-Gruppe und Rückbildung der ursprünglichen Aminbase zur Folge hatten.

Das einzige Reagens, welches ich bisher für die Hydrazinbildung hier geeignet befunden habe, ist Zinkstaub in saurer Lösung. Bei Anwendung von Zinn, Zink, Magnesium u. s. w. und verschiedener Säuren in wässriger und alkoholischer Lösung tritt wohl ebenfalls leicht eine Reduction ein, man erhält indessen immer nur eine Base, welche alkalische Kupferlösung nicht verändert und höchst wahrscheinlich regenerirtes Aethylanilin ist; durch Zinkstaub und Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure hingegen gelingt bei einiger Vorsicht die beabsichtigte Reaction theilweise wenigstens unter allen Umständen; bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung verläuft sie fast quantitativ. Das Nitrosoäthylanilin wurde nach der Angabe von Griess durch Behandeln des salzsauren Aethylanilins mit salpetrigsaurem Kali dargestellt; wesentlich vereinfacht wurde diese Methode durch folgende Modification, welche die lästige Reindarstellung des Aethylanilins überflüssig macht.

Das durch Einwirkung von Jodäthyl auf Anilin erhaltene Gemenge von Anilinmono- und Diäthylanilinsalzen wird durch Abscheiden der Basen mittelst Kali, Extrahiren mit Aether und Schütteln des ätherischen Auszugs mit verdünnter Salzsäure in die Hydrochlorate übergeführt und zu der so erhaltenen Lösung unter Abkühlen so lange salpetrigsaures Kali zugegeben, bis deutliche Gelbfärbung eintritt. Anilin wird unter diesen Umständen in Diazobenzolchlorid, Diäthylanilin in salzsaures Nitrosodiäthylanilin verwandelt, welche beide in Lösung bleiben; Monoäthylanilin dagegen liefert obige Nitrosoverbindung, welche sich sofort als gelbes Oel abscheidet; durch Extrahi-

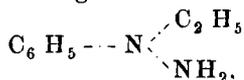
ren mit Aether, Verdampfen des letzteren und Destillation mit Wasserdämpfen erhält man den Körper rein.

Zur Ueberführung in die Hydrazinbase wurde das Nitrosoäthylanilin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Zinkstaub versetzt und in gelinder Wärme allmählig Eisessig so lange zugegeben, bis eine abfiltrirte Probe sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübte; die filtrirte Flüssigkeit wurde nach Abdampfen des Alkohols mit Kali übersättigt und das ausgeschiedene Oel mit Aether extrahirt; beim Verdampfen des letzteren unter Zugabe von Salzsäure blieb ein braungefärbtes Salz als krystallinischer Rückstand, welcher sich unter Rücklassung der schmierigen Nebenprodukte zum grössten Theil in heissem Benzol löste. Diese Lösung setzte beim Erkalten glänzende, schwach bläulich gefärbte Krystallblättchen ab, welche durch nochmaliges Lösen in Chloroform und vorsichtiges Fällen durch reinen Aether weiss erhalten werden konnten, sich aber an Luft und Licht, namentlich in feuchtem Zustande, rasch wieder schwach bläulich färben.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes ergab die der Formel  $C_6 H_5 \cdot N \cdot C_2 H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$  entsprechenden Werthe.

	Gefunden.	Berechnet.
C	55.83	55.65
H	7.28	7.54
N	16.45	16.23
Cl	—	20.58.

Die Constitution des Aethylphenylhydrazins ergibt sich aus seiner Bildungsweise und ist ausgedrückt durch die Formel:



Die freie Base bildet ein ohne Zersetzung flüchtiges Oel; sie reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Wärme, verhält sich also den zweifach substituirtten Hydrazinen der Fettreihe vollständig analog.

Von besonderem Interesse ist diese Bildungsweise aromatischer Hydrazine für die Constitution der aus den Diazokörpern entstehenden Hydrazinbasen, für welche ich in einer früheren Mittheilung zwei verschiedene, aus der verschiedenen Anschauung über die Diazoverbindungen hergeleiteten Formeln als möglich hingestellt habe. Der wesentliche Unterschied beider Formeln liegt in der Frage, ob das mit dem Benzolkern in Bindung stehende Stickstoffatom als Imid- oder Amidgruppe aufzufassen ist.

Für die vorliegenden, äthylirten Hydrazine geht aus ihrer Synthese hervor, dass die noch intacte Amidgruppe nicht an Kohlenstoff gebunden ist.

Sollte es mithin gelingen, aus dem Phenylhydrazin durch Einführen von Aethyl einen mit obiger Base identischen Körper zu ge-

winnen, so wäre dadurch auch für dieses die Constitutionsfrage endgültig entschieden.

Die Einwirkung von Jod- oder Bromäthyl auf Phenylhydrazin ist nun allerdings eine so complexe Reaction, dass die Isolirung der zahlreichen Produkte grosse Schwierigkeiten bieten wird; immerhin aber glaube ich mich durch die vollständige Analogie dieser und jener Hydrazinverbindungen in ihren typischen Reactionen schon jetzt be-rechtigt, eine gleiche Constitution derselben einnehmen und für das Phenylhydrazin die Formel  $C_6H_5-NH-NH_2$  aufstellen zu dürfen.

Wegen meiner Uebersiedelung nach München werden die aus meinem Laboratorium hervorgehenden Arbeiten von jetzt ab als

„Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München“

bezeichnet sein.

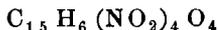
Adolf Baeyer.

#### 474. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber die Constitution der Chrysamminsäure und über das Chrysazin.

(1. Theil.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Durch den von dem Einen von uns und Fischer<sup>1)</sup> geführten Nachweis, dass die Chrysophansäure nicht  $C_{14}H_8O_4$ , sondern  $C_{15}H_{10}O_4$  und ein Derivat des Methylantracens ist, war eine Revision der Chrysamminsäureformel nothwendig geworden, weil bekanntlich diese meist aus der Aloe dargestellte Säure von Warren de la Rue und Müller<sup>2)</sup> auch durch Nitrirung der Chrysophansäure erhalten wurde. Wenn hierbei der Methylantracenenrest unversehrt bleibt, so müsste die Chrysamminsäure die Zusammensetzung  $C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$  statt der ihr jetzt allgemein zugeschriebenen  $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$  besitzen. Die allein vorliegenden Analysen der Chrysamminsäure aus Aloe machen nun zwar die letztere Formel wahrscheinlicher, schliessen jedoch die erstere keineswegs aus; und wenn das Aloïn, aus dem die Chrysamminsäure bei der Bereitung aus Aloe doch wohl zunächst entsteht, in der Zinkstaubreaction nicht Anthracen, sondern Methylantracenen liefert, wie Schmidt<sup>3)</sup> neuerdings für das aus Barbados-Aloe dargestellte Aloïn behauptet, so würde sich auch die Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, S. 1103.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, S. 292.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, S. 1277.